

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 708 272

(21) N° d'enregistrement national :

93 09155

(51) Int Cl<sup>6</sup> : C 08 G 77/392, C 09 J 183/08

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 26.07.93.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 03.02.95 Bulletin 95/05.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE — FR.

(72) Inventeur(s) : Boileau Sylvie, Yu Jian Ming, Quentin  
Jean-Pierre et Teyssie Dominique.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Rhône-Poulenc Chimie Fabre  
Madeleine-France.

(54) Résines silicones à nœuds de réticulation thermo- ou hydro-réversibles.

(57) "Résines" silicones présentant des "nœuds de réticulation" thermo- ou hydro-réversibles, susceptibles d'être obtenues par réaction:

- (a) d'un polydiorganosiloxane (P) linéaire ou cyclique présentant au moins une fonction alcényle liée au silicium par une liaison Si-C-, avec au moins un composé hydrocarboné (LH) portant à la fois une fonction thiol susceptible de réagir chimiquement avec une fonction alcényle du polydiorganosiloxane (P) et au moins un groupement générateur de liaison hydrogène;

- ou (b) d'un polydiorganosiloxane (P) linéaire ou cyclique présentant au moins une fonction thiol, amino primaire ou amino secondaire, fonction liée au silicium par une liaison Si-C-, avec au moins un composé hydrocarboné (LH) portant à la fois une fonction alcényle susceptible de réagir chimiquement avec une fonction thiol, amino primaire ou amino secondaire du polydiorganosiloxane (P) et au moins un groupement générateur de liaison hydrogène.

Elles peuvent être utilisées comme adhésifs ou pour la confection d'adhésifs.

PTO 2004-0623

S.T.I.C. Translations Branch

FR 2 708 272 - A1



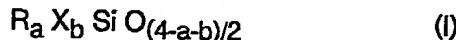
**RESINES SILICONES A NOEUDS DE RETICULATION**  
**THERMO- OU HYDRO- REVERSIBLES**

La présente invention a pour objet des "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- réversibles, "noeuds" formés par association de groupements donneurs et de groupements accepteurs d'hydrogène ; lesdites résines peuvent être utilisées notamment comme adhésifs ou pour la confection d'adhésifs.

5 Selon l'invention, il s'agit de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- réversibles, résines susceptibles d'être obtenues par 10 réaction :

- (a) d'un polydiorganosiloxane (P) linéaire présentant en extrémité(s) de chaîne et/ou dans la chaîne au moins une fonction alcényle liée au silicium par une liaison Si-C- ou d'un polydiorganosiloxane (P) cyclique présentant au moins une fonction alcényle liée au silicium par une liaison Si-C-, avec au moins un composé hydrocarboné (LH) portant à la fois une fonction thiol susceptible de réagir chimiquement avec une fonction alcényle du polydiorganosiloxane (P) et au moins un groupement générateur de liaison hydrogène ;
- ou (b) d'un polydiorganosiloxane (P) linéaire présentant en extrémité(s) de chaîne et/ou dans la chaîne au moins une fonction thiol, amino primaire ou amino 20 secondaire, fonction liée au silicium par une liaison Si-C- ou d'un polydiorganosiloxane (P) cyclique présentant au moins une fonction thiol, amino primaire ou amino secondaire, fonction liée au silicium par une liaison Si-C-, avec au moins un composé hydrocarboné (LH) portant à la fois une fonction alcényle susceptible de réagir chimiquement avec une fonction thiol, amino primaire ou amino secondaire du polydiorganosiloxane (P) et au moins un groupement générateur de liaison hydrogène.

Parmi les polydiorganosiloxanes linéaires ou cycliques (P) pouvant être mis en oeuvre on peut citer ceux constitués de motifs semblables ou différents de formule (I)



formule dans laquelle

- 30 - les symboles R semblables ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou un groupe phényle ;
- les symboles X représentent un groupe alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> ou une fonction thiol, amino primaire ou amino secondaire, liée au silicium par une liaison Si-C- ;
- a est égal à 1, 2 ou 3 ;
- 35 - b est égal à 0 ou 1,

avec a+b = 2 ou 3,

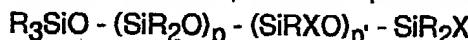
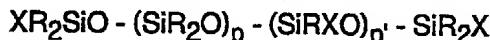
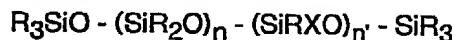
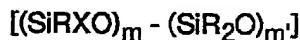
le nombre de motifs de formule (I) dans laquelle l'atome de silicium porte un groupe ou une fonction X étant tel que ledit polyorganosiloxane (P) contienne de 0,5 groupe ou

fonction X pour 1000 atomes de silicium à 100 groupes ou fonctions X pour 100 atomes de silicium , et de préférence de 0,8 groupe ou fonction X pour 1000 atomes de silicium à 100 groupes ou fonctions X pour 100 atomes de silicium.

A titre d'exemple de groupe ou fonction X on peut citer

- 5 . les groupes alcényles tels que vinyle, 3-butényle, 5-hexényle, 9-décényle ...
- . les fonctions thiols du type  $-(CH_2)_x-SH$ , avec x pouvant aller de 1 à 10
- . les fonctions amino primaires ou secondaires du type  $-(CH_2)_y-NH_2$  ou  $-(CH_2)_y-NHR'$ , avec y pouvant aller de 1 à 10 et R' représentant un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

Comme exemple de polydiorganosiloxanes (P) pouvant être mis en œuvre, on 10 peut mentionner ceux de formules



15 où R et X ont la définition donnée ci-dessus, avec m de l'ordre de 1 à 4 ; m' de l'ordre de 0 à 3 ; n de l'ordre de 0 à 1200 ; n' de l'ordre de 1 à 1200 ; p et p' de l'ordre de 0 à 1200.

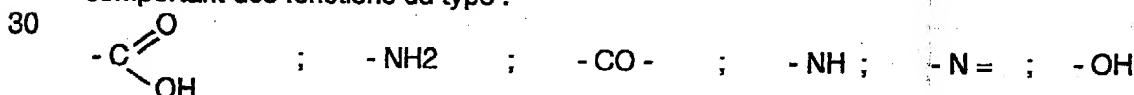
On peut citer tout particulièrement les

- . polymercaptopropylpolysiloxanes
- . polyvinyliméthylsiloxanes
- 20 . divinyldiphényldiméthylsiloxane
- . copolymères vinylméthyl-diméthylsiloxanes
- . polyméthylvinylcyclopolsiloxanes

Ledit composé hydrocarboné (LH) porte à la fois une fonction thiol ou alcényle susceptible de réagir chimiquement avec une fonction X du polyorganosiloxane (P) et 25 au moins un groupement générateur de liaison hydrogène.

Les fonctions thiols ou alcényles peuvent avoir la même définition que celle donnée ci-dessus à la fonction ou au groupe X.

Parmi les groupements générateurs de liaison hydrogène, on peut citer ceux comportant des fonctions du type :



Comme exemple de composé hydrocarboné (LH) on peut citer les composés suivants :

- . acide allyloxy benzoïque
- 35 . 4-vinylpyridine
- . acide mercaptosuccinique
- . uracile allylique
- . uracile thiol
- . 4,6 diamino-2 mercapto pyrimidine

. acide allylaminobenzoïque

...  
Parmi les composés hydrocarbonés (LH) préférés, on peut citer la N-acétyl L-cysteine.

Selon la nature du composé hydrocarboné (LH), les résines faisant l'objet de l'invention peuvent être obtenues soit par réaction par voie radicalaire lorsque le composé hydrocarboné (LH) porte une fonction thiol ou alcényle susceptible de réagir respectivement avec une fonction alcényle ou thiol du polydiorganosiloxane (P), soit par réaction de Michael lorsque le composé hydrocarboné (LH) porte une fonction alcényle susceptible de réagir avec une fonction thiol ou amino primaire ou secondaire du polydiorganosiloxane (P).

Lorsqu'il s'agit d'une réaction par voie radicalaire, les réactifs (P) et (LH) peuvent être mis en oeuvre selon des quantités correspondant à un rapport molaire fonction alcényle (insaturation oléfinique) / fonction thiol (SH) de l'ordre de 0,5 à 1,2, de préférence de l'ordre de 0,6 à 1.

15 Cette réaction est amorcée à l'aide d'un amorceur générateur de radicaux libres tel que l'hydropéroxide de cumène, l'hydropéroxide de tertiobutyle, l'hydropéroxide de diisopropylbenzène, le peroxyde de lauroyle, de benzoyle, de tert-butyle ... ; les azonitriles comme l'azobis-isobutyronitrile ...  
Celui-ci peut être utilisé à raison de 0,1 à 10 moles, de préférence de 0,5 à 8 moles, pour 100 fonctions thiol.

La réaction est réalisée à une température fonction de la cinétique de décomposition des espèces radicalaires de l'amorceur choisi ; ladite température est au moins égale à celle de décomposition dudit amorceur. Celle-ci est choisie de façon à correspondre à une durée de demi-vie de l'amorceur d'une dizaine d'heures ; elle est généralement de l'ordre de 40 à 130°C.

Un solvant présentant une faible constante de transfert radicalaire est favorablement mis en oeuvre ; on peut citer notamment le tétrahydrofurane, le toluène, le cyclohexane ...

30 Lorsqu'il s'agit d'une réaction de Michael, les réactifs (P) et (LH) peuvent être mis en oeuvre selon des quantités correspondant à un rapport molaire fonction alcényle (insaturation oléfinique) / fonction thiol (SH) ou amine(NH<sub>2</sub> ou NHR') de l'ordre de 0,8 à 1,2, de préférence de l'ordre de 0,9 à 1.

La réaction peut être réalisée à une température de l'ordre de 25 à 100°C.

35 A côté de la liaison chimique formée par réaction entre les fonctions réactives du polydiorganosiloxane (P) et du composé hydrocarboné (LH), se forment des "noeuds de réticulation" par association physique de groupements donneurs et de groupements accepteurs de liaisons hydrogènes, par exemple par association des groupements suivants

-C=O --- HO-C-

-C=O --- HN-

-C-OH --- N<

-N --- HN-

5 Lors de la phase d'association physique, lesdits groupements donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogènes peuvent être portés par le même motif ou par des motifs différents dérivé(s) du composé hydrocarboné (LH) ; lorsqu'il s'agit de motifs différents ceux-ci peuvent être fixés sur la même molécule de polydiorganosiloxane ou sur des molécules différentes de polydiorganosiloxane.

10 Il a été constaté que cette "réticulation" ou association physique formée par les liaisons hydrogène est thermo- ou hydro-réversible ; elle est en effet détruite sous l'effet de la température ou de l'eau.

Les "résines" faisant l'objet de l'invention peuvent être utilisées comme adhésifs, par exemple :

15 - du type "hot melt" ; elles sont alors mises en oeuvre à une température supérieure au domaine thermique d'existence des liaisons hydrogène, lesdites liaisons se formant lors du refroidissement ;

- du type sensible à la pression ; elles sont alors déposées sur des supports souples (tels que acétate de cellulose, polyester ...) ; des forces d'adhésion importantes sont

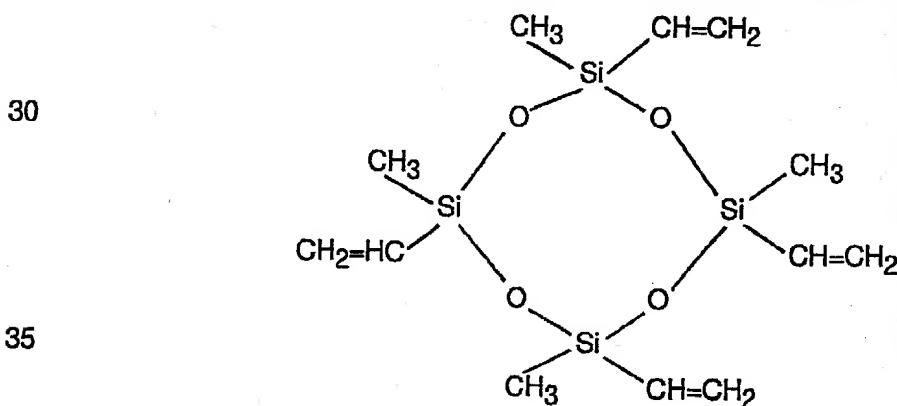
20 créées par rapprochement desdits supports enduits avec une surface, et légère pression ; ces forces d'adhésion se maintiennent à l'usage dans des plages de sollicitation et de température relativement importantes.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

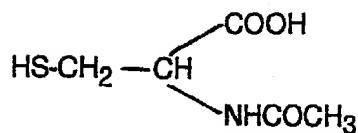
25 **Exemple 1**

On met en solution dans du tetrahydrofurane (THF)

. du tetra(méthylvinyl)cyclotetrasiloxane (polymère (A), de formule



. de la N-acétyl-L-cysteine de formule



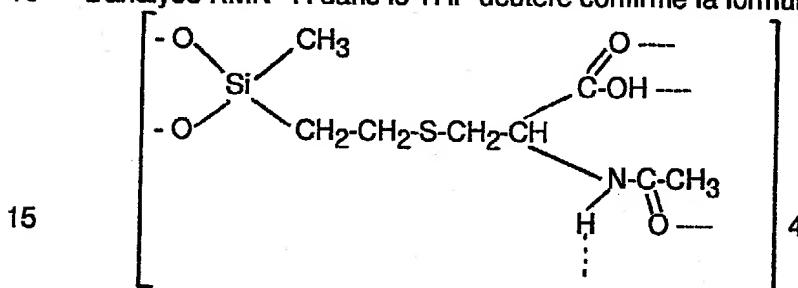
#### · de l'azobisisobutyronitrile (AIBN)

5 selon des quantités correspondant à un rapport molaire  $-\text{CH}=\text{CH}_2 / \text{SH}$  de 1,2 et à 8 moles d'AIBN pour 100 fonctions SH.

Cette solution est chauffée à 65°C pendant 10 heures. Le produit obtenu est récupéré par précipitation dans l'hexane puis séché sous vide pendant 24 heures.

On obtient une poudre blanche soluble dans l'eau et qui se ramollit vers 40°C.

10 L'analyse RMN  $^1\text{H}$  dans le THF deutéré confirme la formule suivante



Le produit obtenu est remis en solution dans le THF (à raison de 1,4 mg de produit / ml de THF) et on ajoute des quantités croissantes d'eau en suivant la densité optique de la solution ainsi obtenue, par spectrographie UV.

20 On constate que le spectre d'absorption demeure pratiquement inchangé jusqu'à 6% en poids d'eau introduite par rapport à la résine silicone préparée. Au delà de 6% en poids, la bande d'absorption est brusquement déplacée vers les faibles longueurs d'onde ("blue-shift") et n'évolue pratiquement plus lorsque l'introduction d'eau est poursuivie (jusqu'à 22% en poids).

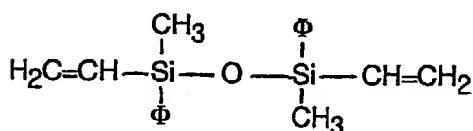
25 Cette observation s'interprète comme suit : les molécules d'eau entrent en compétition avec les groupements N-acétylcysteine pour la formation de liaisons hydrogène. Les liaisons entre les groupements cysteine sont maintenues jusqu'à une certaine teneur en eau et sont brutalement détruites au-dessus de ce seuil, qui se situe ici aux environs de 6% en poids d'eau.

30

### Exemple 2

On répète l'opération décrite à l'exemple 1 en mettant en oeuvre comme polymère (A) du divinyldiphényldiméthyldisiloxane de formule

35

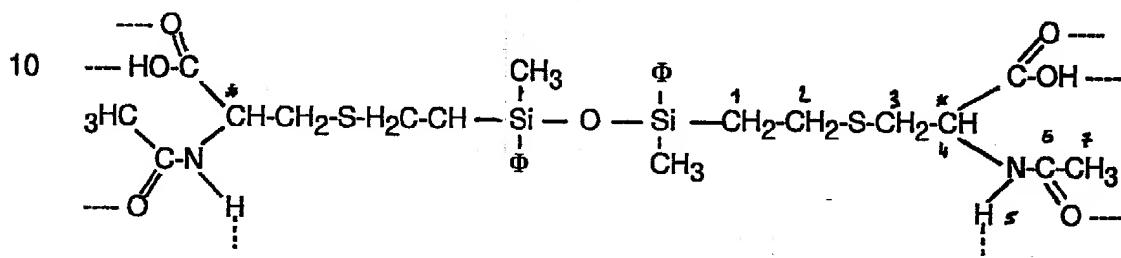


Les quantités de réactifs mises en oeuvre correspondent à un rapport molaire  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  / SH de 1,0 et à 5 moles d'AIBN pour 100 fonctions SH.

La réaction est effectuée dans le THF à 65°C pendant 10 heures. Le produit obtenu est récupéré par évaporation du THF sous vide.

5 On obtient une poudre blanche qui se ramollit vers 40°C.

L'analyse RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  dans le THF deutéré montre les déplacements chimiques suivants :

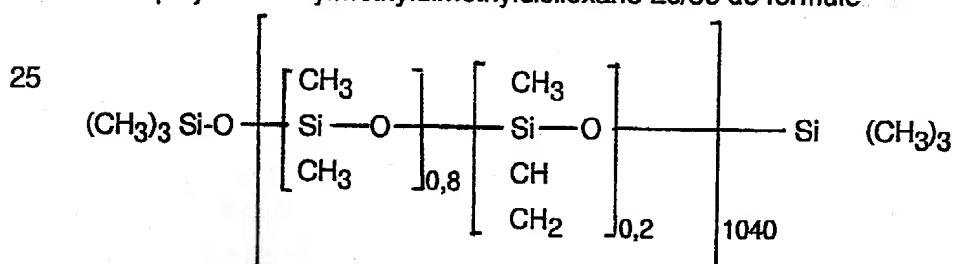


15	H(1) : 1,1 (triplet)	H(2) : 2,6 (triplet)	H(3) : 3,0 (massif)
	H(4) : 4,7 (quadruplet)	H(5) : 6,9 (doublet)	H(7) : 2,0 (singulet)
	H(8) : 10,6 (massif)	H(9) : 7,4-7,5 (multiplet)	
	C(1) : 18,1	C(2) : 27,5	C(3) : 33,6
	C(4) : 52,1	C(6) : 173,5	C(7) : 22,5 C(8) : 172

20

### Exemple 3

On répète l'opération décrite à l'exemple 1 en mettant en oeuvre comme polymère (A) un copolymère vinylméthyldiméthylsiloxane 20/80 de formule



30 Les masses molaires du polymère (A) déterminées par chromatographie par exclusion stérique (GPC) dans le THF sont les suivantes

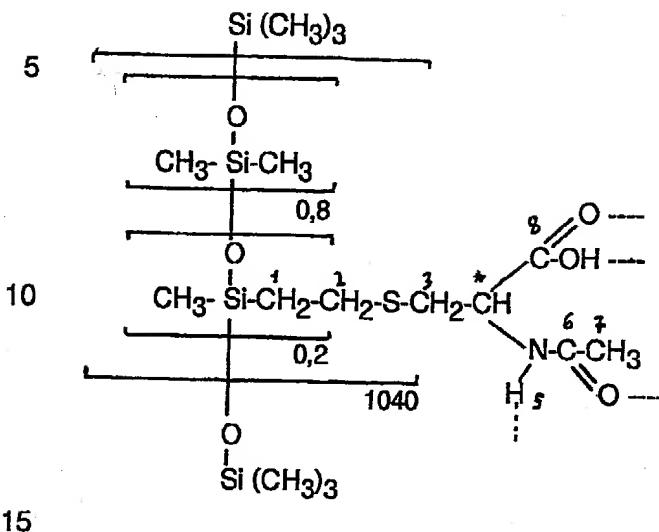
$$\overline{M}_n = 7,9 \cdot 10^4 \quad \overline{M}_p = 1,7 \cdot 10^5 \quad \text{soit un indice de polydispersité } I_p = 2,1$$

Les quantités de réactifs mises en oeuvre correspondent à un rapport molaire  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  / SH de 1,2 et à 10 moles d'AIBN pour 100 fonctions SH.

35 La réaction est effectuée dans le THF à 65°C pendant 12 heures.

Après refroidissement, le produit obtenu est récupéré par précipitation dans l'eau distillée. Il est ensuite séché sous vide pendant 24 heures.

L'analyse RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  dans le THF deutéré montre les déplacements chimiques suivants

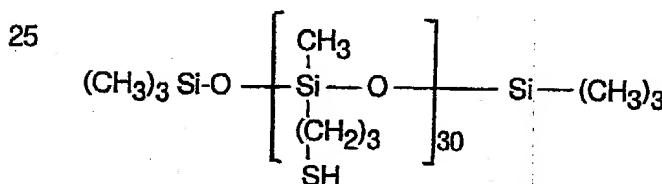


H(1) : 1,0 (triplet)	H(2) : 2,7 (triplet)	H(3) : 2,9-3,1 (doublet dédoublé)
H(4) : 4,8 (massif)	H(5) : 7,6 (massif)	H(7) : 2,0 (singulet) H(8) : 7,7 (massif)
C(1) : 20,6	C(2) : 29,1	C(3) : 36,1
C(6,8) : 173,9	C(7) : 23,9	C(4) : 54,1

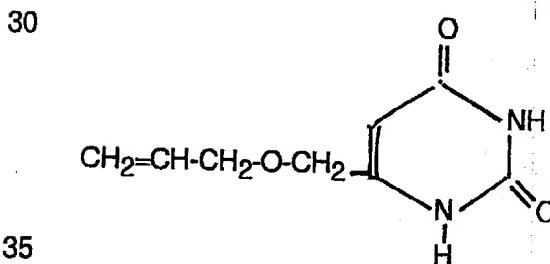
20

#### Exemple 4

On répète l'opération décrite à l'exemple 1 en mettant en oeuvre comme polymère (A) le polymercaptopropylpolysiloxane de formule



et comme composé hydrocarboné (LH) de l'uracile allylique de formule



Les quantités de réactifs mises en oeuvre correspondent à un rapport molaire  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  / SH de 0,6 et à 8 moles d'AIBN pour 100 fonctions SH.

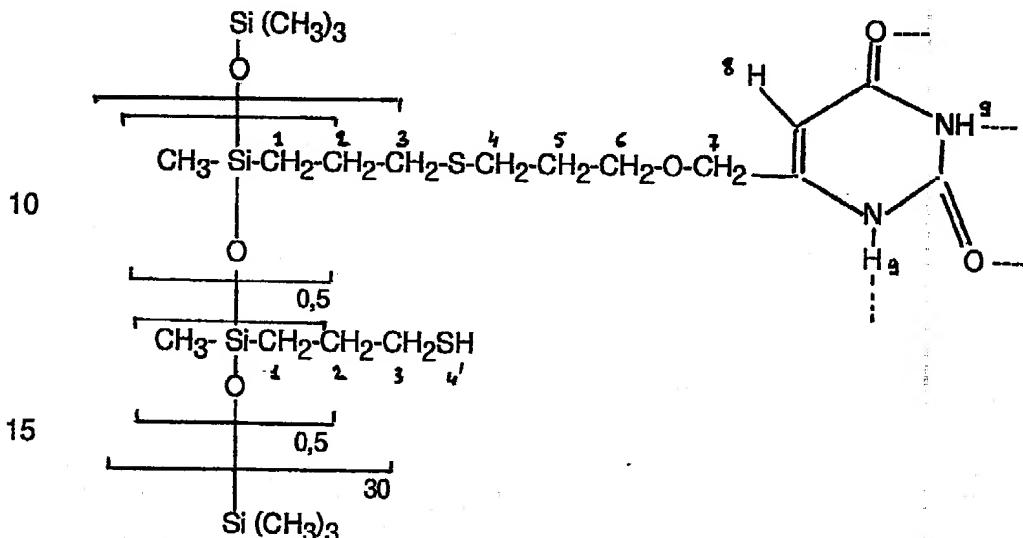
La réaction est effectuée dans le THF à 65°C pendant 10 heures.

Après purification par précipitation dans l'éther éthylique, on récupère une poudre blanche ; le rendement est de 64%.

Le polymère obtenu comporte 50% de motifs dérivés de l'uracile allylique.

L'analyse RMN  $^1\text{H}$  dans le THF deutéré montre les déplacements chimiques suivants

5



10

15

H(1) : 0,8 (massif)      H(2,5) : 1,7-2,0 (massif)      H(3,4) : 2,7-2,9 (massif)  
 20      H(6) : 3,7 (massif)      H(7) : 4,3 (singulet)      H(8) : 5,6 (singulet)      H(9) : 10,3 (massif)

### Exemple 5

On prépare une solution dans l'acétone contenant 20% en poids du produit préparé à l'exemple 2 .

25      Cette solution est déposée à l'aide d'une barre de MEYER sur un support en polyester TERPHANE<sup>®</sup> (commercialisé par RHONE-POULENC) de 20 $\mu\text{m}$  d'épaisseur ; l'épaisseur de solution déposée est de 10 $\mu\text{m}$ .

On laisse le support enduit sécher à la température ambiante pendant 24 heures.

#### Test de pelage

30      Le complexe obtenu est contrecollé sur dux différents type de substrats, en verre d'une part et en polyéthylène d'autre part, par trois passages successifs d'un rouleau de 1,5 kg suivis d'une mise en pression (70g/cm<sup>2</sup>) pendant 24 heures puis d'une relaxation de 24 heures.

L'assemblage obtenu est ensuite séparé par pelage à 180°C, les vitesses de séparation

35      variant de 0,3 à 500 mm/mn.

Les résultats obtenus figurent au tableau 1.

Test d'adhésion instantanée sans contrainte ("tack")

Le complexe produit de l'exemple 2 / support en TERPHANE® est mis en contact avec le roulement à billes en acier d'un palpeur. La mesure est effectuée à l'aide d'un 5 pégomètre ; la vitesse de séparation est choisie égale à 10 mm/mn.

Les résultats figurent au tableau 1.

(la préparation et la séparation des assemblages sont réalisées à 22°C en atmosphère contrôlée à 55% d'humidité relative)

10 **Exemple 6**

La poudre de l'exemple 3 est déposée sur deux types de substrats différents (verre et polyéthylène), qui sont contrecollés sur un film en TERPHANE® de 20µm d'épaisseur, à l'aide d'une presse (à 60°C pendant 5 minutes) ; l'épaisseur de produit déposé est de 250 µm.

15 Test de pelage

L'assemblage obtenu est séparé 24 heures après, par pelage à 180°C, les vitesses de séparation variant de 0,3 à 500 mm/mn.

Les résultats obtenus figurent au tableau 1.

(la préparation et la séparation des assemblages sont réalisées à 22°C en atmosphère 20 contrôlée à 55% d'humidité relative)

Les résultats d'adhésion des produits des exemples 2 et 3 sont comparés à ceux d'un adhésif classique sensible à la pression (PSA) mis en œuvre dans les mêmes conditions. Cet adhésif est un mélange d'une huile polydiorganosiloxane de masse 25 moléculaire de l'ordre de 500 000 et d'une résine silicone constituée de motifs  $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$  et de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$ .

TABLEAU 1

adhésif	de l'exemple 2		PSA		de l'exemple 3	
pelage	force de séparation en N pour un ruban de 1 cm de large					
substrat	verre	PE*	verre	PE*	verre	PE*
vitesse de séparation						
500 mm/mn	6,55	0,14	3,3	2,34	**	très faible
100 mm/mn	4,9	0,4	2,6	1,7	**	très faible
10 mm/mn	1,4	1,7	1,9	0,9	**	très faible
0,3 mm/mn	0,02		1,09	0,21	**	très faible
** : ne se sépare pas						
tack	force de tack en N pour un ruban de 1 cm de large					
vitesse de séparation						
10 mm/mn		1,12		1,18		

PE\* : polyéthylène

## REVENDICATIONS

1) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-réversibles caractérisées en ce qu'elles sont susceptibles d'être obtenues par réaction :

5        - (a) d'un polydiorganosiloxane (P) linéaire présentant en extrémité(s) de chaîne et/ou dans la chaîne au moins une fonction alcényle liée au silicium par une liaison Si-C- ou d'un polydiorganosiloxane (P) cyclique présentant au moins une fonction alcényle liée au silicium par une liaison Si-C-, avec au moins un composé hydrocarboné (LH) portant à la fois une fonction thiol susceptible de réagir chimiquement avec une fonction alcényle du polydiorganosiloxane (P) et au moins un groupement générateur de liaison hydrogène ;

10        - ou (b) d'un polydiorganosiloxane (P) linéaire présentant en extrémité(s) de chaîne et/ou dans la chaîne au moins une fonction thiol, amino primaire ou amino secondaire, fonction liée au silicium par une liaison Si-C- ou d'un polydiorganosiloxane

15        (P) cyclique présentant au moins une fonction thiol, amino primaire ou amino secondaire, fonction liée au silicium par une liaison Si-C-, avec au moins un composé hydrocarboné (LH) portant à la fois une fonction alcényle susceptible de réagir chimiquement avec une fonction thiol, amino primaire ou amino secondaire du polydiorganosiloxane (P) et au moins un groupement générateur de liaison hydrogène.

20

2) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-réversibles, selon la revendication 1, caractérisées en ce que le polydiorganosiloxane linéaire ou cyclique (P) est constitué de motifs semblables ou différents de formule (I)

$R_a X_b Si O_{(4-a-b)/2}$  (I)

25        formule dans laquelle

      - les symboles R semblables ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou un groupe phényle ;

      - les symboles X représentent un groupe alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> ou une fonction thiol, amino primaire ou amino secondaire, liée au silicium par une liaison Si-C- ;

30        - a est égal à 1, 2 ou 3 ;

      - b est égal à 0 ou 1,

      avec a+b = 2 ou 3,

      le nombre de motifs de formule (I) dans laquelle l'atome de silicium porte un groupe ou une fonction X étant tel que ledit polyorganosiloxane (P) contienne de 0,5 groupe ou fonction X pour 1000 atomes de silicium à 100 groupes ou fonctions X pour 100 atomes de silicium, et de préférence de 0,8 groupe ou fonction X pour 1000 atomes de silicium à 100 groupes ou fonctions X pour 100 atomes de silicium.

35

3) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-réversibles, selon la revendication 2), caractérisées en ce que le groupe ou fonction X est un groupe vinyle, 3-butényle, 5-hexényle, 9-décényle ..., une fonction  $-(CH_2)_x-SH$ , avec x allant de 1 à 10, une fonction  $-(CH_2)_y-NH_2$  ou  $-(CH_2)_y-NHR'$ , avec y allant de 1 à 10 et R' représentant un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

5 4) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-réversibles, selon la revendication 2) ou 3), caractérisées en ce que le polydiorganosiloxane (P) a pour formule

10  $[(SiRXO)_m - (SiR_2O)_m']$

$R_3SiO - (SiR_2O)_n - (SiRXO)_{n'} - SiR_3$

$XR_2SiO - (SiR_2O)_p - (SiRXO)_{p'} - SiR_2X$

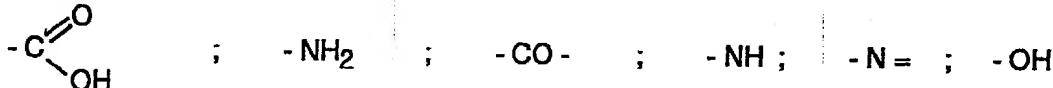
$R_3SiO - (SiR_2O)_p - (SiRXO)_{p'} - SiR_2X$

avec m de l'ordre de 1 à 4 ; m' de l'ordre de 0 à 3 ; n de l'ordre de 0 à 1200 ; n' de l'ordre

15 de 1 à 1200 ; p et p' de l'ordre de 0 à 1200.

20 5) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-réversibles, selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisées en ce que la fonction alcényle ou thiol du composé hydrocarboné (LH) est un groupe vinyle, 3-butényle, 5-hexényle, 9-décényle ..., une fonction  $-(CH_2)_x-SH$ , avec x allant de 1 à 10.

25 6) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-réversibles, selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisées en ce que les groupements générateurs de liaison hydrogène du composé hydrocarboné (LH) , sont des fonctions



30 7) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-réversibles, selon l'une quelconque des revendications 1 à 6), caractérisées en ce que composé hydrocarboné (LH) est la N-acétyl L-cysteine, l'acide allyloxy benzoïque, la 4-vinylpyridine, l'acide mercaptosuccinique, l'uracile allylique, l'uracile thiol, la 4,6 diamino-2 mercapto pyrimidine, l'acide allylaminobenzoïque ...

35

8) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-réversibles, selon l'une quelconque des revendications 1) à 7), caractérisées en ce qu'elles sont obtenues par réaction par voie radicalaire lorsque le composé hydrocarboné (LH) porte une fonction thiol ou alcényle susceptible de réagir

respectivement avec une fonction alcényle ou thiol du polydiorganosiloxane (P), ou par réaction de Michael lorsque le composé hydrocarboné (LH) porte une fonction alcényle susceptible de réagir avec une fonction thiol ou amino primaire ou secondaire du polydiorganosiloxane (P).

5

9) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-réversibles, selon la revendication 8), caractérisées en ce que pour une réaction par voie radicalaire, les réactifs (P) et (LH) sont mis en oeuvre selon des quantités correspondant à un rapport molaire fonction alcényle (insaturation oléfinique) / fonction thiol (SH) de l'ordre de 0,5 à 1,2 , de préférence de l'ordre de 0,6 à 1.

10

10) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-réversibles, selon la revendication 8) ou 9), caractérisées en ce que la réaction par voie radicalaire est amorcée à l'aide d'un amorceur générateur de radicaux libres.

15

11) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-réversibles, selon la revendication 10), caractérisées en ce que ledit amorceur générateur de radicaux libres est l'hydropéroxyde de cumène, l'hydropéroxyde de tertiobutyle, l'hydropéroxyde de diisopropylbenzène, le peroxyde de lauroyle, de benzoyle, de tert-butyle, l'azobis-isobutyronitrile ...

25

12) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-réversibles, selon la revendication 11), caractérisées en ce que ledit amorceur générateur de radicaux libre est utilisé à raison de 0,1 à 10 moles, de préférence de 0,5 à 8 moles, pour 100 fonctions thiol.

30

13) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-réversibles, selon la revendication 8), caractérisées en ce que pour une réaction de Michael, les réactifs (P) et (LH) sont mis en oeuvre selon des quantités correspondant à un rapport molaire fonction alcényle (insaturation oléfinique) / fonction thiol (SH) ou amine(NH<sub>2</sub> ou NHR') de l'ordre de 0,8 à 1,2 , de préférence de l'ordre de 0,9 à 1.

35

14) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- réversibles, par réaction :

- (a) d'un polydiorganosiloxane (P) linéaire présentant en extrémité(s) de chaîne et/ou dans la chaîne au moins une fonction alcényle liée au silicium par une liaison Si-C- ou d'un polydiorganosiloxane (P) cyclique présentant au moins une fonction alcényle liée au silicium par une liaison Si-C-, avec au moins un composé hydrocarboné (LH)

portant à la fois une fonction thiol susceptible de réagir chimiquement avec une fonction alcényle du polydiorganosiloxane (P) et au moins un groupement générateur de liaison hydrogène ;

- ou (b) d'un polydiorganosiloxane (P) linéaire présentant en extrémité(s) de chaîne et/ou dans la chaîne au moins une fonction thiol, amino primaire ou amino secondaire, fonction liée au silicium par une liaison Si-C- ou d'un polydiorganosiloxane (P) cyclique présentant au moins une fonction thiol, amino primaire ou amino secondaire, fonction liée au silicium par une liaison Si-C-, avec au moins un composé hydrocarboné (LH) portant à la fois une fonction alcényle susceptible de réagir chimiquement avec une fonction thiol, amino primaire ou amino secondaire du polydiorganosiloxane (P) et au moins un groupement générateur de liaison hydrogène.

15) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- réversibles, selon la revendication 14) caractérisé en ce que le polydiorganosiloxane linéaire ou cyclique (P) est constitué de motifs semblables ou différents de formule (I)



formule dans laquelle

- les symboles R semblables ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou un groupe phényle ;
- les symboles X représentent un groupe alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> ou une fonction thiol, amino primaire ou amino secondaire, liée au silicium par une liaison Si-C ;
- a est égal à 1, 2 ou 3 ;
- b est égal à 0 ou 1,

25 avec a+b = 2 ou 3,

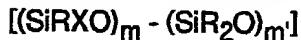
le nombre de motifs de formule (I) dans laquelle l'atome de silicium porte un groupe ou une fonction X étant tel que ledit polyorganosiloxane (P) contienne de 0,5 groupe ou fonction X pour 1000 atomes de silicium à 100 groupes ou fonctions X pour 100 atomes de silicium , et de préférence de 0,8 groupe ou fonction X pour 1000 atomes de silicium à 100 groupes ou fonctions X pour 100 atomes de silicium.

30

35

16) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- réversibles, selon la revendication 15), caractérisé en ce que le groupe ou fonction X est un groupe vinyle, 3-butényle, 5-hexényle, 9-décényle ..., une fonction -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-SH, avec x allant de 1 à 10, une fonction -(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-NH<sub>2</sub> ou -(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-NHR', avec y allant de 1 à 10 et R' représentant un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

17) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- réversibles, selon la revendication 15) ou 16), caractérisé en ce que le polydiorganosiloxane (P) a pour formule



5     $\text{R}_3\text{SiO} - (\text{SiR}_2\text{O})_n - (\text{SiRXO})_{n'} - \text{SiR}_3$   
 $\text{XR}_2\text{SiO} - (\text{SiR}_2\text{O})_p - (\text{SiRXO})_{p'} - \text{SiR}_2\text{X}$   
 $\text{R}_3\text{SiO} - (\text{SiR}_2\text{O})_p - (\text{SiRXO})_{p'} - \text{SiR}_2\text{X}$

avec  $m$  de l'ordre de 1 à 4 ;  $m'$  de l'ordre de 0 à 3 ;  $n$  de l'ordre de 0 à 1200 ;  $n'$  de l'ordre de 1 à 1200 ;  $p$  et  $p'$  de l'ordre de 0 à 1200.

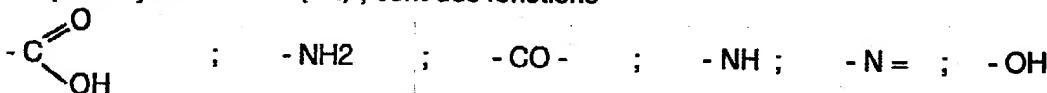
10

18) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- réversibles, selon l'une quelconque des revendications 14) à 17), caractérisé en ce que la fonction alcényle ou thiol du composé hydrocarboné (LH) est un groupe vinyle, 3-butényle, 5-hexényle, 9-décényle ..., une fonction  $-(\text{CH}_2)_x-$

15    SH, avec  $x$  allant de 1 à 10.

19) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- réversibles, selon l'une quelconque des revendications 14) à 18) caractérisé en ce que les groupements générateurs de liaison hydrogène du

20    composé hydrocarboné (LH) , sont des fonctions



25    20) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- réversibles, selon l'une quelconque des revendications 14) à 19), caractérisé en ce que composé hydrocarboné (LH) est la N-acétyl L-cysteine, l'acide allyloxy benzoïque, la 4-vinylpyridine, l'acide mercaptosuccinique, l'uracile allylique, l'uracile thiol, la 4,6 diamino-2 mercapto pyrimidine, l'acide allylaminobenzoïque ...

30    21) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- réversibles, selon l'une quelconque des revendications 14) à 20), caractérisé en ce qu'il est réalisé par réaction par voie radicalaire lorsque le

35    composé hydrocarboné (LH) porte une fonction thiol ou alcényle susceptible de réagir respectivement avec une fonction alcényle ou thiol du polydiorganosiloxane (P), ou par réaction de Michael lorsque le composé hydrocarboné (LH) porte une fonction alcényle susceptible de réagir avec une fonction thiol ou amino primaire ou secondaire du polydiorganosiloxane (P).

22) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- réversibles, selon la revendication 21), caractérisé en ce que pour une réaction par voie radicalaire, les réactifs (P) et (LH) sont mis en oeuvre 5 selon des quantités correspondant à un rapport molaire fonction alcényle (insaturation oléfinique) / fonction thiol (SH) de l'ordre de 0,5 à 1,2 , de préférence de l'ordre de 0,6 à 1.

23) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de 10 réticulation" thermo- ou hydro- réversibles, selon la revendication 21) ou 22), caractérisé en ce que la réaction par voie radicalaire est amorcée à l'aide d'un amorceur générateur de radicaux libres.

24) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de 15 réticulation" thermo- ou hydro- réversibles, selon la revendication 23), caractérisé en ce que ledit amorceur générateur de radicaux libres est l'hydropéroxide de cumène, l'hydropéroxide de tertiobutyle, l'hydropéroxide de diisopropylbenzène, le peroxyde de lauroyle, de benzoyle, de tert-butyle, l'azobis-isobutyronitrile ...

25) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de 20 réticulation" thermo- ou hydro- réversibles, selon la revendication 24), caractérisé en ce que ledit amorceur générateur de radicaux libre est utilisé à raison de 0,1 à 10 moles, de préférence de 0,5 à 8 moles, pour 100 fonctions thiol.

26) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de 25 réticulation" thermo- ou hydro- réversibles, selon la revendication 21), caractérisé en ce que pour une réaction de Michael, les réactifs (P) et (LH) sont mis en oeuvre selon des quantités correspondant à un rapport molaire fonction alcényle (insaturation oléfinique) / fonction thiol (SH) ou amine(NH<sub>2</sub> ou NHR') de l'ordre de 0,8 à 1,2 , de préférence de 30 l'ordre de 0,9 à 1.

27) Utilisation des "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" 35 thermo- ou hydro- réversibles faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 13) ou préparées selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 14) à 26), comme ahésifs ou pour la confection d'adhésifs.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 488776  
FR 9309155

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US-A-4 725 630 (MAGEE ET AL)  * colonne 10, ligne 7 - ligne 17; revendication 1 * ---	1-6, 8-19, 21-27	
X	EP-A-0 354 143 (RHONE-POULENC)  * page 5, ligne 32 * * page 12, ligne 47 * * page 13, ligne 20; revendication 4 * -----	1-6, 8-19, 21-26	
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL5)			
C08G C09J			
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
	12 Avril 1994	Lentz, J	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure      à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date      de dépôt ou qu'à une date postérieure.</p> <p>D : cité dans la demande      L : cité pour d'autres raisons</p> <p>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie      A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général      O : divulgation non-écrite      P : document intercalaire</p>			

PTO 04-0623

French Patent Application

Document 2,708,272

SILICONE RESINS WITH THERMO- OR HYDRO-REVERSIVE RETICULATION

NODES

[RESINES SILICONES A NOEUDS DE RETICULATION THERMO- OR HYDRO-

REVERSIBLES]

S. Boileau, Yu Jian Ming, J.P. Quentin, D. Teyssie

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C.

November 2003

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : France  
Document No. : 2,708,272  
Document Type : French Patent Application  
Language : French  
Inventor : S. Boileau, et al.  
Applicant : Rhone-Poulenc Chimie  
IPC : C08G 77/392  
Application Date : 19930726  
Publication Date : 19950203  
Foreign Language Title : Resines silicones a noeuds de  
reticulation thermo- ou hydro-  
reversibles  
English Title : Silicone resins with thermo- or  
hydro-reversible reticulation nodes

Silicone resins with thermo- or hydro-reversible reticulation  
nodes

Abstract

Silicone "resins" that have some thermo- or hydro-reversible "reticulation nodes" capable of being produced by the reaction of:

-(a) of a linear or cyclic polydiorganosiloxane (P) that has at least one alkenyl function bonded to the silicon by a Si-C-bond, with at least one hydrocarbon compound (LH) that carries at once a thiol function capable of reacting chemically with an alkenyl function of the polydiorganosiloxane (P) and at least one hydrogen bond generator group;

or (b) of a linear or cyclic polydiorganosiloxane (P) that has at least one thiol function, primary amino acid or secondary amino acid, the function linked to the silicon by a Si-C-bond, with at least one hydrocarbon compound (LH) that carries at once an alkenyl function capable of reacting chemically with a thiol function, primary amino acid or secondary amino acid of the polydiorganosiloxane (P) and at least one hydrogen bond generator group.

---

<sup>1</sup> Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

They can be used as adhesives or for the making of  
adhesives.

/1

The present invention has as its goal silicone "resins" that have some thermo- or hydro-reversible "reticulation nodes," the "nodes" formed by combining donor groups and acceptor groups of hydrogen; the said resins can be used especially as adhesives or for the making of adhesives.

According to the invention this concerns silicone "resins" that have some thermo- or hydro-reversible "reticulation nodes," resins capable of being produced by the reaction of:

-(a) a linear polydiorganosiloxane (P) that has at the end(s) of a chain and/or in the chain at least one alkenyl function linked to silicon by a Si-C- bond or a cyclic polydiorganosiloxane (P) that has at least one alkenyl function linked to the silicon by a Si-C- bond, with at least one hydrocarbon compound (LH) that carries at once a thiol function capable of reacting chemically with an alkenyl function of the polydiorganosiloxane (P) and at least one hydrogen bond generator group;

-or (b) a linear polydiorganosiloxane (P) that has at the end(s) of the chain and/or in the chain at least one thiol function, primary amino acid or secondary amino acid, the function linked to the silicon by a Si-C- bond or a cyclic polydiorganosiloxane (P) that has at least one thiol function,

primary amino acid or secondary amino acid, the function linked to the silicon by a Si-C- bond, with at least one hydrocarbon compound (LH) that carries at once an alkenyl function capable of reacting chemically with a thiol function, primary amino acid or secondary amino acid of the polydiorganosiloxane (P) and at least one hydrogen bond generator group.

Among the linear or cyclic polydiorganosiloxanes (P) that can be employed we can mention those comprised of similar or different ingredients with formula (1)



A formula in which

-the symbols R similar or different represent an alkyl group at C1-C8 or a phenyl group;

-the symbols X represent an alkenyl group at C2-C12 or a thiol function, primary amino acid or secondary amino acid, linked to the silicon by a Si-C bond;

-a is equal to 1, 2 or 3;

-b is equal to 0 or 1,

with  $a+b=2$  or 3,

the number of ingredients with the formula (1) in which the atom of silicon carries a group or a function X being such that the said polyorganosiloxane (P) contains 0.5 group or an X function per 1000 atoms of silicon to 100 groups or functions X for 100 atoms of silicon, and preferably 0.8 group or function X for 1000

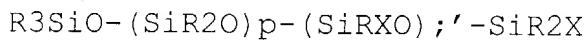
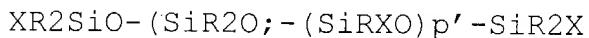
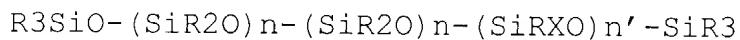
atoms of silicon to 100 groups or functions X for 100 atoms of silicon.

/2

As an example of the X group or function we can mention:

- The alkenyl groups such as vinyl, 3-butenyl, 5-hexenyl, 9-decenyl...
- The thiol functions of the type  $-(CH_2)_x-SH$ , with x capable of ranging from 1 to 10
- The primary or secondary amino acid functions of the type  $-(CH_2)_y-NH_2$  or  $-(CH_2)_y-NHR'$ , with y capable of ranging from 1 to 10 and R' representing an alkyl radical at C1-C3.

As an example of polydiorganosiloxanes (P) that can be used one can mention those with the formulas



Where R and X have the definition given earlier, with m on the order of 1 to 4; m' on the order of 0 to 3; n on the order of 0 to 1200; n' on the order of 1 to 1200; p and p' on the order of 0 to 1200.

We can mention in particular the

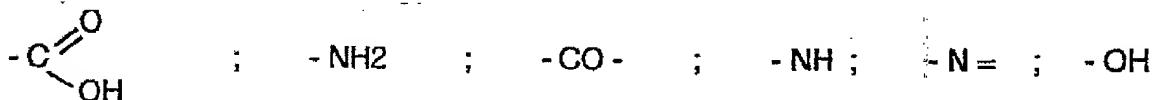
- Polymercaptopropylpolysiloxanes
- Polyvinylmethylsiloxanes
- Divinyldiphenyldimethyldisiloxane

- Vinylmethyl-dimethylsiloxane copolymers
- Polymethylvinylcyclopolysiloxanes.

The said hydrocarbon compound (LH) carries at once a thiol function or alkenyl function capable of reacting chemically with an X function of the polyorganosiloxane (P) and at least one hydrogen bond generator group.

The thiol or alkenyl functions can have the same definition as the one given earlier for the function or the X group.

Among the hydrogen bond generator groups we can mention those that include functions of the type:



As an example of the hydrocarbon compound (LH) we can mention the following compounds:

- Allyloxy benzoic acid
- 4-vinylpyridine
- mercaptosuccinic acid
- allylic uracil
- uracil thiol
- 4,6 diamino acid-2 mercapto pyrimidine
- allylamino acidbenzoic acid.

/3

Among the preferred hydrocarbon compounds (LH) we can mention N-acetyl L-cysteine.

According to the nature of the hydrocarbon compound (LH) the resins that are the aim of the invention can be obtained by a free radical ion reaction when the hydrocarbon compound (LH) carries a thiol or alkenyl function capable of reacting with an alkenyl or thiol function of the polydiorganosiloxane (P) respectively, or by a Michael reaction when the hydrocarbon compound (LH) carries an alkenyl function capable of reacting with a thiol function or primary or secondary amino acid of the polydiorganosiloxane (P).

When one is dealing with a free radical ion type reaction the reagents (P) and (LH) can be used in the quantities corresponding to an alkenyl function molar ratio (olefin non-saturation)/thiol function (SH) on the order of 0.5 to 1.2, preferably on the order of 0.6 to 1.

This reaction is triggered by the help of a free radical generator initiator such as cumene hydrogen peroxide, tertiobutyl hydrogen peroxide, diisopropylbenzene hydrogen peroxide, the peroxide of lauroyl, benzoyl, tert-butyl; the azonitriles such as azobis-isobutyronitrile. The latter can be used at the rate of 0.1 to 10 moles, preferably from 0.5 to 8 moles, per 100 thiol functions. The reaction is carried out at a temperature that is a function of the kinetics of decomposition of the free

radical species of the chosen initiator; the said temperature is at least equal to that of the decomposition temperature of the said initiator. The latter is chosen so as to correspond to a half-life duration of the initiator of one dozen hours; it is generally on the order of 40 to 130°C.

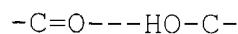
A solvent that has a low free radical transfer constant is preferably used; one can mention in particular tetrahydrofuran, toluene, cyclohexane, and others.

When one is concerned with a Michael reaction the reagents (P) and (LH) can be used based on the quantities that correspond to an alkenyl function molar ratio (olefin non-saturation)/thiol function (SH) or amine (NH<sub>2</sub> or NHR') on the order of 0.8 to 1.2, preferably on the order of 0.9 to 1.

The reaction can be carried out at a temperature on the order of 25 to 100°C.

Alongside the chemical bond formed by the reaction between the reactive functions of the polydiorganosiloxane (P) and the hydrocarbon compound (LH), some "reticulation nodes" are formed by physical combination of donor groups and acceptor groups of hydrogen bonds, by the combination of the following groups for example:

/4



-C=O---HN-

-C-OH---N<

-N---HN-

During the physical combination phase the said donor groups or acceptor groups of the hydrogen bonds can be carried by the same ingredient or by some different ingredients derived from the hydrocarbon compound (LH); when one is concerned with different ingredients the latter can be attached to the same molecule of polydiorganosiloxane or to different molecules of polydiorganosiloxane.

It was determined that this "reticulation" or physical combination formed by the hydrogen bonds is thermo- or hydro-reversible; it is indeed destroyed due to the effect of temperature or water.

The "resins" that are the subject of the invention can be used as adhesives, for example:

- Of the "hot melt" type; they are then used at a temperature greater than the thermal range of the existence of hydrogen bonds, the said bonds being formed during cooling;
- Of the type that is sensitive to pressure; they are then deposited on some flexible supports (such as cellulose acetate, polyester...); considerable forces of adhesion are created by bringing the

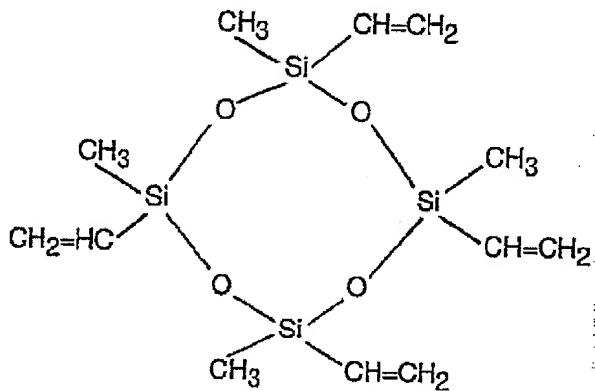
said coated supports together with a surface, and slight pressure; these forces of adhesion are preserved during use in relatively great ranges of pulling force and temperature.

The following examples are given as illustration and should not be considered as a limit of the area and spirit of the invention.

Example 1.

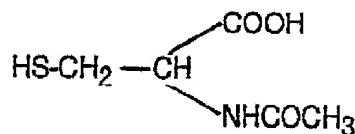
On places in solution in tetrahydrofuran (THF)

- Some tetra(methylvinyl)cyclotetrasiloxane (polymer (A)), with the formula



- Some N-acetyl-L-cysteine with the formula

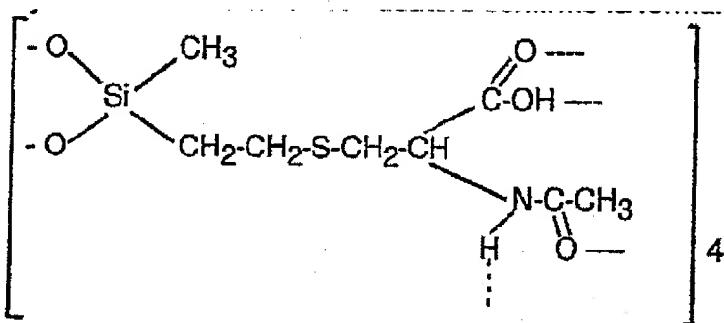
/5



- Some azobisisobutyronitrile (AIBN)

Based on quantities that correspond to a molar ratio -CH=CH<sub>2</sub>/SH of 1.2 and to 8 moles of AIBN per 100 SH functions.

This solution is heated to 65°C for 10 hours. The resulting product is recovered by precipitation in hexane then dried under vacuum for 24 hours. One obtains a white powder that is soluble in water and which softens at 40°C. The <sup>1</sup>H NMR (nuclear magnetic resonance) analysis in the THF confirms the following formula.



The resulting product is placed in solution in the THF (at the rate of 1.4 mg of product/ml of THF) and one adds increasing quantities of water while monitoring the optical density of the solution obtained in this way, by UV spectrography.

One finds that the absorption spectrum remains practically unchanged up to 6% by weight of water introduced with respect to the prepared silicone resin.

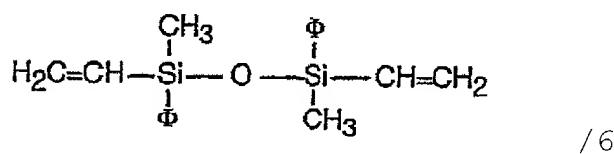
Beyond 6% by weight the absorption band is suddenly displaced toward the short wave lengths (blue shift) and practically changes no more when the insertion of water is continued (up to 22% by weight).

This observation is interpreted as follows: the molecules of water enter into competition with the N-acetylcysteine groups for the formation of hydrogen bonds. The bonds between the cysteine

groups are maintained up to a certain content of water and are suddenly destroyed above this threshold, which is located in the vicinity of 6% by weight of water.

Example 2

One repeats the operation described in example 1 by using as the polymer (A) some divinyldiphenyldimethyldisiloxane with the formula

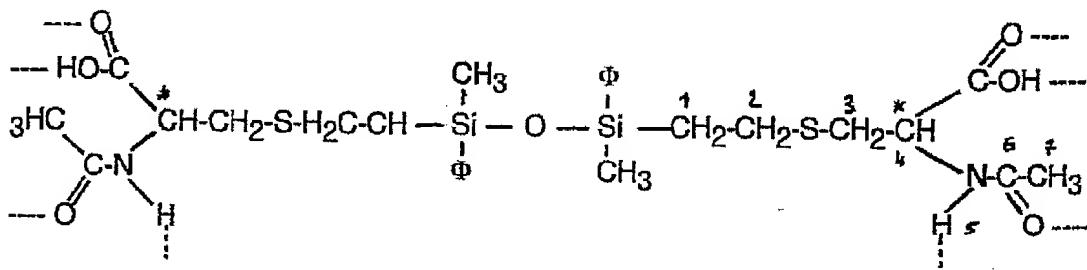


The quantities of reagents used correspond to a molar ratio of  $-\text{CH}=\text{CH}_2/\text{SH}$  of 1.0 and to five moles of AIBN per 100 SH functions.

The reaction is carried out in the THF at  $65^\circ\text{C}$  for 10 hours. The resulting product is recovered by evaporation of the THF under vacuum.

One obtains a white powder that softens toward  $40^\circ\text{C}$ .

The NMR  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  analyses in the deuterated THF show the following chemical displacements:

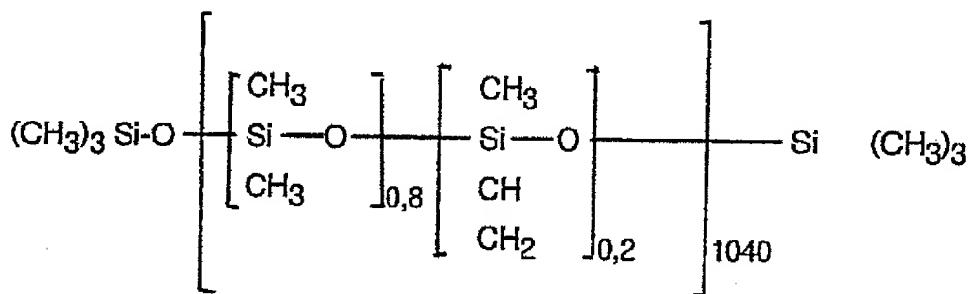


$\text{H}(1): 1.1$  (triplet)       $\text{H}(2): 2.6$  (triplet)       $\text{H}(3): 3.0$  (gross)

H(4):4.7 (quadruplet)	H(5):6.9 (doublet)	H(7):2.0 (singlet)
H(8):10.6 (gross)	H(9):7.4-7.5 (multiplet)	
C(1):18.1	C(2):27.5	C(3):33.6
C(4):52.1	C(6):173.5	C(7):22.5 C(8):172

### Example 3

One repeats the operation described in example 1 by using as the polymer (A) a co-polymer vinylmethyldimethyldisiloxane 20/80 with the formula



The molar masses of the polymer (A) determined by chromatography by stearic exclusion (GPC) in THF are the following

$M_n = 7.9 \times 10^4$   $M_p = 1.7 \times 10^5$  or an index of polydispersion  $I_p = 2.1$ .

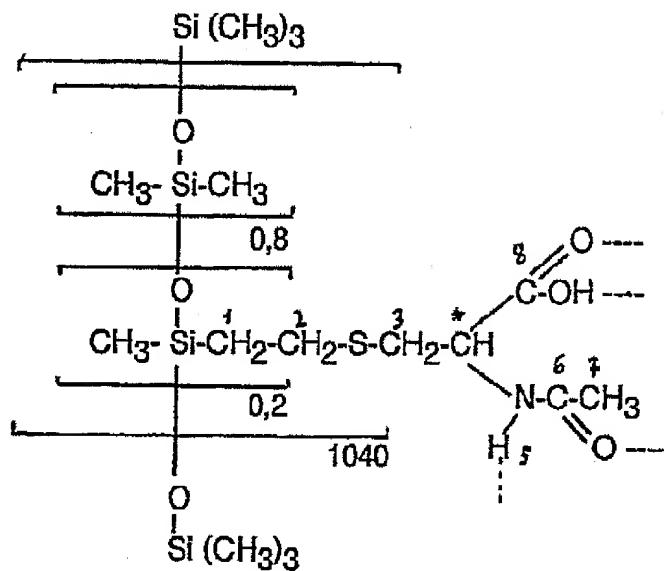
The quantities of reagents used correspond to a molar ratio  $\text{CH}=\text{CH}_2/\text{SH}$  of 1.2 and to 10 moles of AIBN per 100 SH functions.

The reaction is carried out in the THF at  $65^\circ\text{C}$  for 12 hours.

After cooling, the resulting product is recovered by precipitation in distilled water. It is then dried under vacuum for 24 hours.

17

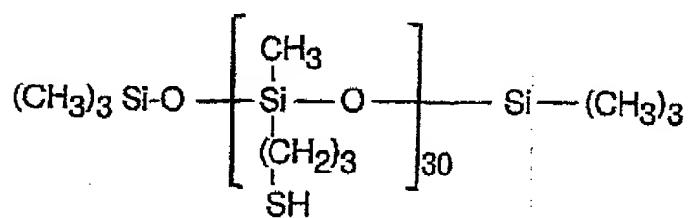
The NMR  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  analyses in the deuterated THF show the following chemical displacements



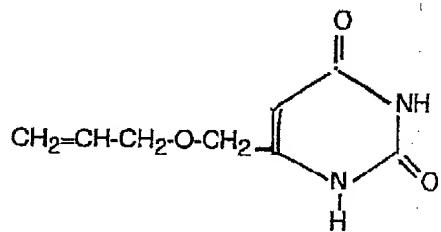
$\text{H(1)}:1.0$  (triplet)       $\text{H(2)}:2.7$  (triplet)       $\text{H(3)}:2.9-3.1$  (doublet  
 Doubled)  
 $\text{H(4)}:4.8$  (gross)       $\text{H(5)}:7.6$  (gross)       $\text{H(7)}:2.0$  (singlet)  
 $\text{H(8)}:7.7$  (gross)  
 $\text{C(1)}:20.6$        $\text{C(2)}:29.1$        $\text{C(3)}:36.1$        $\text{C(4)}:54.1$   
 $\text{C(6,8)}:173.9$        $\text{C(7)}:23.9$

#### Example 4

One repeats the operation described in example 1 by using as the polymer (A) polymercaptopropylpolysiloxane with the formula



and as the hydrocarbon compound (LH) of allylic uracil with the formula

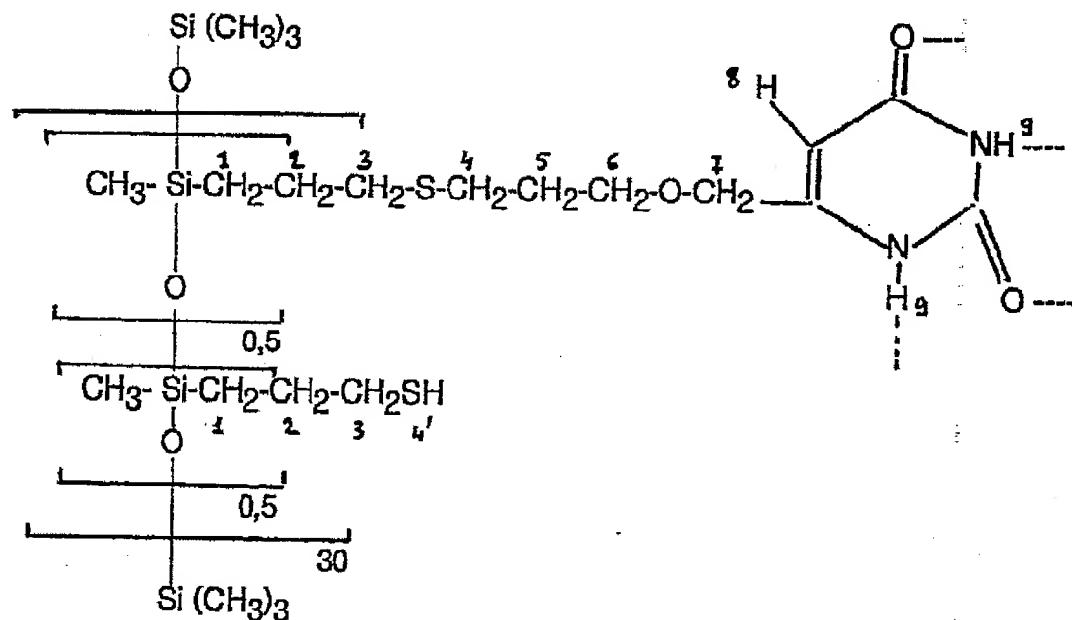


The quantities of reagents used correspond to a molar ratio -  $\text{CH=CH}_2/\text{SH}$  of 0.6 and to 8 moles of AIBN per 100 SH functions.

The reaction is carried out in THF at  $65^\circ\text{C}$  for 10 hours. /8

After purification by precipitation in ethyl ether one recovers a white powder; the yield is 64%.

The resultant polymer includes 50% of ingredients derived from the allylic uracil. The NMR  $^1\text{H}$  analysis in the deuterated THF shows the following chemical displacements:



H (1) : 0.8 (gross)      H (2, 5) : 1.7-2.0 (gross)      H (3, 4) : 2.7-2.9

(gross)

H (6) : 3.7 (gross)      H (7) : 4.3 (singlet)      H (8) : 5.6 (singlet)

H (9) : 10.3 (gross)

Example 5

One prepares a solution in acetone that contain 20% by weight of the product prepared in example 2.

This solution is deposited by the help of a Meyer strip on a support of polyester Terphane® (made available commercially by Rhone-Poulenc) of 20 micrometer thickness; the thickness of the deposited solution is 10 micrometers. One lets the coated support dry at ambient temperature for 24 hours.

Layer removing test

The resulting complex is pasted down on two different kinds of substrates, one of glass on the one hand and the other of polyethylene on the other had, by three successive passes of a roll of 1.5 kg followed by application of pressure (70g/cm) for 24 hours then by relaxation of 24 hours.

The resulting assembly unit is then separated by layer removal at 180°C, the separation rates varying from 0.3 to 500 mm/min.

The results obtained are presented in table 1. /9

#### Test of instantaneous adhesion without stress ("tack").

The complex produced in example 2/support by Terphane® is placed in contact with the rolling of a steel ball of a feeler gauge. The measurement is made by using a pedometer; the separation rate is chosen equal to 10 mm/min.

The results are presented in table 1 (the preparation and the separation of the assembly units are carried out at 22°C in a controlled atmosphere at 55% relative humidity).

#### Example 6

The powder of example 3 is deposited on two kinds of different substrates (glass and polyethylene), which are pasted down on a Terphane® film of 20 micrometer thickness, by using a press (at 60°C for 5 minutes); the thickness of the deposited product is 250 micrometers.

### Layer removal test

The assembly obtained is separated 24 hours later, by layer removal at 180°C, the separation rates varying from 0.3 to 500 mm/min.

The results obtained are presented in table 1.

(The preparation and the separation of the assemblies are carried out at 22°C in a controlled atmosphere at 55% relative humidity).

The adhesion results of the products of examples 2 and 3 are compared to those of a traditional pressure sensitive adhesive (PSA) used under the same conditions. This adhesive is a mixture of a polydiorganosiloxane oil with molecular weight on the order of 500,000 and of a silicone resin comprised of the ingredients Me<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub> and of SiO<sub>4/2</sub> ingredients.

/10

Adhesive	Of example 2		PSA		Of example 3	
Layer removal	Separation force at N for a 1 centimeter wide strip					
Substrate	glass	PE*	glass	PE*	glass	PE*
Separation rate						
500 mm/min	6.55	0.14	3.3	2.34	**	Weak
100 mm/min	4.9	0.4	2.6	1.7	**	Weak
10 mm/min	1.4	1.7	1.9	0.9	**	Weak
0.3 mm/min	0.02		1.09	0.21	**	Weak
tack	The tack force at N for a 1 centimeter wide strip					

Separation rate 10 mm/min	1.12	1.18	
---------------------------------	------	------	--

\*\*: Does not separate.

PE\*: polyethylene

/11

#### CLAIMS

1. Silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes characterized in that they are capable of being produced by the reaction:

- - (a) of a linear polydiorganosiloxane (P) that has at the end(s) of the chain and/or in the chain at least one alkenyl function linked to the silicon by a Si-C- bond or of a cyclic polydiorganosiloxane (P) that has at least one alkenyl function linked to the silicon by a Si-C- bond, with at least one hydrocarbon compound (LH) that carries at once a thiol function capable of reacting chemically with an alkenyl function of the polydiorganosiloxane (P) and at least one hydrogen bond generator group;
- - or (b) a linear polydiorganosiloxane (P) that has at the end(s) of the chain and/or in the chain at least one thiol function, primary amino acid or secondary amino acid, the function linked to the silicon by a Si-

C- bond or of a cyclic polydiorganosiloxane (P) that has at least one thiol function, primary amino acid or secondary amino acid, the function linked to the silicon by a Si-C- bond, with at least one hydrocarbon compound (LH) that carries at once an alkenyl function capable of reacting chemically with a thiol function, primary amino acid, or secondary amino acid of the polydiorganosiloxane (P) and at least one hydrogen bond generator group.

2. Silicone resins that have some thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to claim 1, characterized in that the linear or cyclic polydiorganosiloxane (P) is comprised of similar or different ingredients with the formula (1)

[chemical formula]

$R_a X_b SiO(4-a-b)/2$ , formula in which

- The symbols R similar or different represent an alkyl group at C1-C8 or a phenyl group;
- The symbols X represent an alkenyl group at C2-C12 or a thiol function, primary amino acid or secondary amino acid, linked to the silicon by a Si-C- bond;

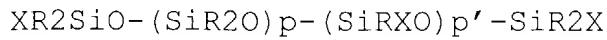
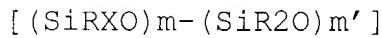
-a is equal to 1, 2, or 3;

-b is equal to 0 or 1;

with  $a+b=2$  or 3, the number of ingredients with formula (1) in which the silicon atom carries a group of X function being such that the said polyorganosiloxane (P) contains 0.5 group or X function per 1000 atoms of silicon to 100 groups or functions X per 100 atoms of silicon, and preferably 0.8 group or X function per 1000 atoms of silicon to 100 groups or X functions per 100 atoms of silicon.

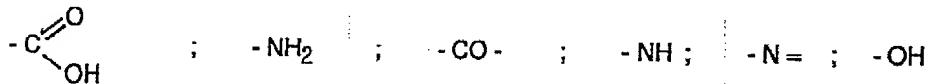
/12

3. The silicone resins have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to claim 2 characterized in that the X group or function is a vinyl, 3-butenyl, 5-hexenyl, 9-decanyl group, a  $-(CH_2)^x-SH$  function, with x ranging from 1 to 10, a  $-(CH_2)^y-NH_2$  or  $(CH_2)^y-NHR'$  function, with y ranging from 1 to 10 and R' representing an alkyl radical at C1-C3.
4. The silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to claims 2 or 3, characterized in that the polydiorganosiloxane (P) has for its formula



With m on the order of 1 to 4; m' on the order of 0 to 3; n on the order of 0 to 1200; n' on the order of 1 to 1200; p and p' on the order of 0 to 1200.

5. The silicone resins that have some thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to any of the claims 1 to 4, characterized in that the alkenyl or thiol function of the hydrocarbon compound (LH) is a vinyl, 3-butenyl, 5-hexenyl, 9-decanyl group..., a  $-(CH_2)_x-SH$  function, with x ranging from 1 to 10.
6. The silicone resins that have some thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to any of the claims 1 to 5, characterized in that the hydrogen bond generator groups of the hydrocarbon compound (LH) are some functions:



7. The silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to any of the claims 1 to 6, characterized in that the hydrocarbon compound (LH) is N-acetyl L-cysteine, the acid allyloxy benzoic, 4-vinylpyridine, mercaptosuccinic acid, allylic uracil, thiol uracil, 4,6-diamino-2 mercapto pyrimidine, or allylaminobenzoic acid.

8. The silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to any of the claims 1 to 7, characterized in that they are obtained by a radical releasing reaction when the hydrocarbon compound (LH) carries a thiol or alkenyl function capable of reacting with an alkenyl or thiol function respectively of the polydiorganosiloxane (P), or by a Michael reaction when the hydrocarbon compound (LH) carries an alkenyl function capable of reacting with a thiol or primary or secondary amino acid function of the polydiorganosiloxane (P). /13
9. The silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to claim 8, characterized in that for a free radical releasing, the reagents (P) and (LH) are used based on quantities that correspond to an alkenyl function molar ratio (olefin non-saturation)/thiol function (SH on the order of 0.5 to 1.2, preferably on the order of 0.6 to 1.
10. The silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to claims 8 or 9, characterized in that the reaction with a free radical being released is initiated by the help of a free radical generating initiator.
11. The silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to claim 10, characterized in

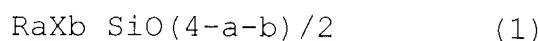
that the said initiator that generates free radicals is cumene hydrogen peroxide, tertiobutyl hydrogen peroxide, diisopropylbenzene hydrogen peroxide, lauryl peroxide, benzoyl peroxide, tert-butyl peroxide, or azobisisobutyronitrile peroxide.

12. The silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to claim 11, characterized in that the said initiator that generates free radicals is used at the rate from 0.1 to 10 moles, preferably from 0.5 to 8 moles, per 100 thiol functions.
13. The silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to claim 8, characterized in that for a Michael reaction the reagents (P) and (LH) are used based on quantities that correspond to an alkenyl function molar ratio (olefin non-saturation)/thiol function (SH or amine function (NH<sub>2</sub> or NHR')) on the order of 0.8 to 1.2, preferably on the order of 0.9 to 1.
14. Procedure for the preparation of silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, by the reaction of:
  - (a) a linear polydiorganosiloxane (P) that has at the end(s) of the chain and/or in the chain at least one alkenyl function linked to the silicon by a Si-C- bond or a cyclical polydiorganosiloxane (P) that has at least one

alkenyl function linked to the silicon by a Si-C- bond, with at least one hydrocarbon compound (LH) carrying at once a thiol function capable of reacting chemically with an alkenyl function of the polydiorganosiloxane (P) and at least one hydrogen bond generator group; /14

-or (b) of a linear polydiorganosiloxane (P) that has at the end(s) of the chain and/or in the chain at least one thiol function, primary amino acid or secondary amino acid, the function linked to the silicon by a Si-C- bond or a cyclical polydiorganosiloxane (P) that has at least one thiol function, primary amino acid or secondary amino acid, the function linked to the silicon by a Si-C- bond, with at least one hydrocarbon compound (LH) that carries at once an alkenyl function capable of reacting chemically with a thiol function, primary amino acid or secondary amino acid of the polydiorganosiloxane (P) and at least one hydrogen bond generator group.

15. Procedure for the preparation of silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to claim 14, characterized in that the linear or cyclical polydiorganosiloxane (P) is comprised of similar or different ingredients with the formula (1)



Formula in which

-the similar or different symbols R represent an alkyl group at C1-C8 or a phenyl group;

-the X symbols represent an alkenyl group at C2-C12 or a thiol function, primary amino acid or secondary amino acid, linked to the silicon by a Si-C- bond;

-a is equal to 1, 2 or 3;

-b is equal to 0 or 1,

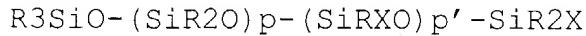
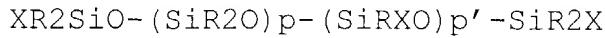
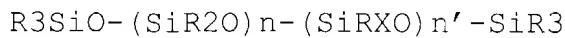
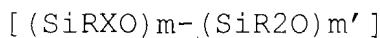
with a+b = 2 or 3,

the number of ingredients of formula (1) in which the atoms of silicon carry an X group or function being such that the said polyorganosiloxane (P) contains 0.5 group or X function per 1000 atoms of silicon to 100 X groups or function per 100 atoms of silicon, and preferably 0.8 X group or function per 1000 atoms of silicon to 100 X groups or functions per 100 atoms of silicon.

16. Procedure for the preparation of silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to claim 15, characterized in that the X group or function is a vinyl, 3-butenyl, 5-hexenyl, 9-decenyl group, a -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-SH function, with x ranging from 1 to 10, a -(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-NH<sub>2</sub> or -(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-NHR' function, with y ranging from 1 to 10 and R' representing an alkyl radical at C1-C3. /15

17. Procedure for the preparation of silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according

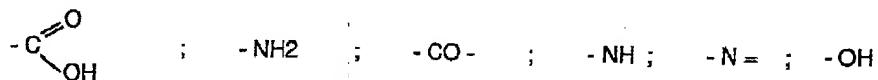
to claim 15 or 16, characterized in that the polydiorganosiloxane (P) has for its formula



With  $m$  on the order of 1 to 4;  $m'$  on the order of 0 to 3;  $n$  on the order of 0 to 1200;  $n'$  on the order of 1 to 1200;  $p$  and  $p'$  on the order of 0 to 1200.

18. Procedure for the preparation of silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to any of the claims 14 to 17, characterized in that the alkenyl or thiol function of the hydrocarbon compound (LH) is a vinyl, 3-butenyl, 5-hexenyl, 9-decanyl group, a function  $-(CH_2)_x-SH$ , with  $x$  ranging from 1 to 10.

19. Procedure for the preparation of silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to any of the claims 14 to 18, characterized in that the hydrogen bond generator groups of the hydrocarbon compound (LH) are the functions



20. Procedure for the preparation of silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according

to any one of the claims 14 to 19, characterized in that the hydrocarbon compound (LH) is N-acetyl L-cysteine, allyloxy benzoic acid, 4-vinylpyridine, mercaptosuccinic acid, allylic uracil, thiol uracil, 4,6-diamino-2 mercapto pyrimidine, allylaminobenzoic acid.

21. Procedure for the preparation of silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to any one of the claims 14 to 20, characterized in that it is carried out by a free radical releasing reaction when the hydrocarbon compound (LH) carries a thiol or alkenyl function capable of reacting respectively with an alkenyl or thiol function of the polydiorganosiloxane (P), or by a Michael reaction when the hydrocarbon compound (LH) carries an alkenyl function capable of reacting with a thiol function or primary or secondary amino acid of the polydiorganosiloxane (P). /16

22. Procedure for the preparation of silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to claim 21, characterized in that for a free radical releasing reaction, the reagents (P) and (LH) are used according to the quantities that correspond to an alkenyl function molar ratio (olefin non-saturation)/thiol function (SH) on the order of 0.5 to 1.2, preferably on the order of 0.6 to 1.

23. Procedure for the preparation of silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to claim 21 or 22, characterized in that the free radical releasing reaction is initiated by means of a free radical generator initiator.
24. Procedure for the preparation of silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to claim 23, characterized in that the said free radical generator initiator is cumene hydrogen peroxide, tertiobutyl hydrogen peroxide, diisopropylbenzene hydrogen peroxide, lauryl peroxide, benzoyl peroxide, tert-butyl peroxide, or axobis-isobutyronitrile peroxide.
25. Procedure for the preparation of silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to claim 24, characterized in that the said free radical generator initiator is used at the rate of 0.1 to 10 moles, preferably from 0.5 to 8 moles, per 100 thiol functions.
26. Procedure for the preparation of silicone resins that have thermo- or hydro-reversible reticulation nodes, according to claim 21, characterized in that for a Michael reaction, the reagents (P) and (LH) are used according to the quantities that correspond to an alkenyl function molar ratio (olefin non-saturation)/thiol function (SH) or

amine (NH<sub>2</sub> or NHR') function on the order of 0.8 to 1.2,  
preferably on the order of 0.9 to 1.

27. Use of the silicone resins that have some thermo- or hydro-reversible reticulation nodes that are the subject of any one of the claims 1 to 13 or prepared according to the method that is the subject of any one of the claims 14 to 26, as adhesives or for the making of adhesives.